

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-297430

(43)Date of publication of application : 30.11.1989

(51)Int.Cl.

C08J 3/12

C08J 3/24

(21)Application number : 63-124980

(71)Applicant :

NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.1988

(72)Inventor :

NAGASUNA KINYA
KIMURA KAZUMASA
HARADA NOBUYUKI
MOTONO YOSHIHIRO
SHIMOMURA TADAO

(54) METHOD FOR TREATING SURFACE OF WATER-ABSORBABLE RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To effectively provide a water-absorbable resin having excellent initial water absorbing rate and water absorbing ratio and suitable for hygienic materials, etc., by mixing a specific water-absorbable resin powder with a specified crosslinking agent or a mixture thereof with an organic solvent and subsequently heating the mixture under a specific condition.

CONSTITUTION: A water-absorbable resin powder having carboxyl groups and/or carboxylate groups (preferably one having ≥ 0.01 equivalent of the carboxyl groups and/or carboxylate groups per 100g of the water-absorbable resin. For example, starch-acrylonitrile graft copolymer hydrolysate) is mixed with a crosslinking agent (preferably a polyvalent alcohol, etc.) having ≥ 2 functional groups capable of reacting with the above-mentioned carboxyl groups and/or carboxylate groups. The mixture is subjected to a crosslinking reaction under a relative humidity of 20-100%, preferably 30-80%, at 40-250° C, preferably 60-200° C to treat the surface of the water-absorbable resin powder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-297430

⑮ Int. Cl.⁴

C 08 J 3/12
3/24

識別記号

庁内整理番号

Z-8115-4F
Z-8115-4F

⑬ 公開 平成1年(1989)11月30日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑭ 発明の名称 吸水性樹脂の表面処理方法

⑰ 特 願 昭63-124980

⑱ 出 願 昭63(1988)5月24日

⑲ 発 明 者 長 砂 欣 也 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内
⑲ 発 明 者 木 村 和 正 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内
⑲ 発 明 者 原 田 信 幸 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内
⑲ 発 明 者 本 野 佳 宏 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内
⑲ 出 願 人 日本触媒化学工業株式 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地
会社

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

吸水性樹脂の表面処理方法

2. 特許請求の範囲

1. カルボキシ基及び/又はカルボキシレート基を有する吸水性樹脂粉体に、該カルボキシ基及び/又は該カルボキシレート基と反応しうる官能基を2個以上有する架橋剤又は該架橋剤と有機溶剤との混合組成物を混合し、相対湿度20~100%の雰囲気下に40~250℃の温度で加熱して架橋反応させることを特徴とする吸水性樹脂の表面処理方法。

2. 吸水性樹脂粉体100重量部に対してカルボキシ基[△]又はカルボキシレート基と反応しうる官能基を2個以上有する架橋剤を0.005~5重量部、有機溶剤を0.1~50重量部の割合で使用する請求項1記載の吸水性樹脂の表面処理方法。

3. 吸水性樹脂粉体の平均粒径が250μm以下である請求項1記載の吸水性樹脂の表面処理方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、吸水性樹脂の表面処理方法に関するものであり、更に詳しくは、優れた初期吸水^水速度と吸引力を示す吸水性樹脂を得るための吸水性樹脂の表面処理方法に関するものである。

(従来技術)

従来、生理綿、紙おむつ或いはその他の体液を吸収する衛生材料の吸収体として吸水性樹脂を用いる試みがなされている。このような吸水性樹脂としては、たとえばデンブーン-アクリロニトリル³グラフト重合体の加水分解物(特公昭49-4395号)、デンブーン-アクリル酸グラフト重合体の中和物(特開昭51-125468号)、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物(特開昭52-14689号)、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物(特公昭53-15959号)、またはこれらの架橋体やポリアクリル酸部分中和架橋体(特開昭55-84304号)等が知られてい

る。

吸水性樹脂に望まれる特性としては、水性液体に接した際の高い吸水倍率や優れた吸水速度、含水膨潤ゲルの高いゲル強度、水性液体を含んだ基材から水を吸い上げるための優れた吸引力等があげられる。しかしながら、これらの特性間の関係は必ずしも正の相関を示さず、特に吸水倍率と吸水速度、ゲル強度および吸引力とは相反する関係にあり、吸水倍率の高いものほどこれらの物性は低下してしまう。また、吸水倍率の高いものの中には水性液体の接した場合にいわゆる“ママコ”を形成してしまい、吸水性樹脂粒子全体に水が拡散せず、吸水速度の極端に低いものもある。

吸水倍率が高く且つ吸水速度等も比較的良好な吸水性樹脂を得るための方法としては、吸水性樹脂表面を界面活性剤や非揮発性炭化水素によりコーティングする方法が知られている。しかし、この方法では、水性液体に対する吸水性樹脂の分散性は改良されるものの、吸水性樹脂粒子一つ一つの吸水速度や吸引力の向上という面では十分な効

果が得られない。橋剤の吸水性樹脂粉体表面への均一分散と表面近傍への適度な浸透が重要な因子であり、かつそのプロセスが工業的に有利であることが必要である。しかしこれらの方法のうち、吸水性樹脂粉体と架橋剤を直接混合する方法では、用いる架橋剤の種類によっても異なるが粉体表面への浸透性が一般的に小さく、架橋した効果があらわれにくい場合がある。これに対して吸水性樹脂粉体と架橋剤を少量の水及び／又は親水性有機溶剤に溶解してなる組成物とを混合する方法は、粉体表面への浸透性は改善されるが、特に水を使用した場合に使用する親水性有機溶剤の量が少ないと混合時、特に吸水性樹脂の平均粒径が細かいほど塊が生じやすく粒子表面の均一な架橋が困難になる。

一方、吸水性樹脂を水と親水性有機溶剤の混合溶剤中に分散させて架橋剤を加えて反応する方法は、架橋剤を樹脂粉体表面に接触させる上で有利であるが、多量の親水性有機溶剤を使用する為に火災の危険性や労働衛生面の悪化を伴うと共に乾燥に際しては水と親水性有機溶剤とが一併に留ま

果が得られない。

また、上記特性をバランス良く改良する方法としては、吸水性樹脂表面を架橋剤で架橋させる方法も知られている。このような架橋剤としては、多価アルコール類、多価グリシジルエーテル類、ハロエボキシ化合物類、多価アルデヒド類、多価アミン類、多価金属塩類が用いられている。

これらの架橋剤を用いて吸水性樹脂の表面を架橋させる方法としては、吸水性樹脂粉体と架橋剤又は架橋剤を少量の水及び親水性有機溶剤に溶解してなる組成物とを直接混合し、必要により加熱処理を行う方法（特開昭58-180233号、特開昭59-189103号、特開昭61-18903号）、吸水性樹脂を水と親水性有機溶剤の混合溶剤中に分散させ架橋剤を加えて反応させる方法（特公昭61-48521号）、樹脂を水の存在下、不活性溶剤中で架橋剤と反応させる方法（特公昭60-18690号）等が知られている。

吸水性樹脂の表面を処理して架橋する場合、架

橋される結果、水を除いて親水性溶剤を回収するプロセスが必要となって工業的に不利であり、望ましい方法とはいえない。又、不活性溶媒としてシクロヘキサノン、n-ヘプタン等の親水性有機溶剤を用いた場合、水が該有機溶剤に均一に溶解せず分散液となって存在するため、吸水性樹脂表面への分布は不均一となり均一な表面架橋が形成されない。

〔発明が解決しようとする課題〕

このように、吸水性樹脂の諸特性をバランス良く改良するために吸水性樹脂に表面架橋層を形成させるなどの表面処理が試みられているが、いずれも前記した如き課題を有しており物理的・工業的にも充分満足できる方法はこれまでのところなかった。

本発明は、従来技術の有する前記課題を解決するものである。したがって、本発明の目的は、工業的に有利に吸水性樹脂表面を均一かつ効率的に架橋処理する方法を提供するものであり、結果として水性液体に接した時の吸水倍率や吸水速度、

水性液体を含んだ基材からの水分の吸引力等の諸物性に優れたバランスの良い吸水性樹脂を提供することにある。

(課題を解決するための手段および作用)

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、吸水性樹脂粉体に架橋剤又は該架橋剤と有機溶剤との混合組成物を配合した後、特定湿度の雰囲気下に特定温度で加熱して架橋反応させることによって工業的にも有利に吸水性樹脂の表面が均一かつ効率的に処理できることを見出し本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、カルボキシル基及び/又はカルボキシレート基を有する吸水性樹脂粉体に該カルボキシル基及び/又は該カルボキシレート基と反応しうる官能基を2個以上有する架橋剤又は該架橋剤と有機溶剤との混合組成物を配合し、温度40℃以上、相対湿度20～100%の雰囲気下に40～250℃の温度で加熱して架橋反応させることを特徴とする吸水性樹脂の表面処理方法に関するものである。

クリル酸、メタクリル酸及びこれらの中和物である。

本発明に用いる吸水性樹脂を得るには、必要により他の単量体を不飽和カルボン酸に併用して用いることができる。他の単量体の具体例としては2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ステレンスルホン酸等のアニオン性単量体やその塩；(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ²プロピル(メタ)アクリレート等のノニオン性親水基含有単量体；ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のカチオン性単量体やその²4級化物等を挙げることができる。好ましくは2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド²2-メチル

本発明において表面処理の対象となる吸水性樹脂とは、水中において多量の水を吸収して膨潤しヒドロゲルを形成する従来公知の樹脂であり、カルボキシル⁵基⁶又はカルボキシレート基を有していることが必要である。例えば、デンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の中和物、アクリル酸エステル-酢酸ビニル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物またはこれらの架橋体、カルボキシル基含有架橋ポリビニルアルコール変性物、自己架橋型ポリアクリル酸(部分)中和物、ポリアクリル酸部分中和物の架橋体、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体の中和物等を挙げることができる。

このような吸水性樹脂は、一般に不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸及びこれらの中和物から選ばれる1種以上を必須に含む単量体成分を重合することにより得られる。⁸好ましくは、~~一般に~~ア

プロパンスルホン酸及びそれらの塩、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート及びその4級化物並びに(メタ)アクリルアミドからなる群より選ばれた1種又は2種以上のものである。吸水性樹脂の有するカルボキシル基又はカルボキシレート基の量については特に制限はないが吸水性樹脂100gにつきカルボキシル基又はカルボキシレート基が0.01当量以上存在することが好ましい。

また、吸水性樹脂は架橋剤を使用しない自己架橋型のものより、2個以上の重合性不飽和基や反応性官能基を有する架橋剤をごく少量共重合させたものの方が望ましい。

これらの架橋剤の例としては、例えばN、N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリン(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル

酸多価金属塩、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、グリシジル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリ(ジ)グリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等を挙げることができる。またこれらの架橋剤は2種以上混合して使用してもよい。これらの架橋剤の使用量は、前記不飽和カルボン酸及び必要により用いるその他の単量体からなる単量体成分に対して一般に0.001~0.5モル%程度である。

吸水性樹脂を得るための重合方法としては、水溶液重合、逆相懸濁重合、沈澱重合、塊状重合等の各種の方法を採用することができるが、中でも水溶液重合、逆相懸濁重合によるのが好ましい。

吸水性樹脂を水溶液重合や逆相懸濁重合で合成する際の単量体成分の水溶液中の単量体濃度は、広い範囲にわたって選択が可能であるが、一

般に25重量%以上、より好ましくは30重量%以上から飽和濃度までである。

また、重合の際に用いられる重合開始剤としては、一般に使用される水溶性ラジカル重合開始剤である過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；過酸化水素、トープチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；2,2'-アゾビス-2-アミジノプロパン二塩酸塩等のアゾ化合物が挙げられる。これらの重合開始剤は2種以上混合して使用することも可能であり、更には亜硫酸塩、 α -アスコルビン酸、第2鉄塩等の還元剤との組み合わせによるレドックス系開始剤も用いることができる。

本発明はこのようにして得られた吸水性樹脂を乾燥させることによって得られた粉体を架橋剤又は該架橋剤と有機溶剤との混合組成物と混合し、相対湿度20~100%の雰囲気下に40~250℃の湿度で該粉体の表面を架橋反応させることによって達成される。

この場合の架橋剤としては水性樹脂のもつカルボキシ基又はカルボキシレート基と反応しうる官能基を2個以上有するものであれば特に制限はないが、好ましくは親水性、より好ましくは水溶性の化合物であり、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、 α -プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール類；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール

ジグリシジルエーテル等の多価グリシジルエーテル類；2,2'-ビスヒドロキシメチルプロパノールトリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサメチレンジエチレンウレア、ジフェニルメタノービス-4,4'-N,N'-ジエチレンウレア等の多価アジリジン類；エピクロロヒドリン、 α -メチルクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物類；グルタルアルデヒド、グリオキサール等の多価アルデヒド類；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンジアミン等の多価アミン類；2,4-トルイレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート類；塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム等の多価金属塩類などを例示することができる。特に好ましくは多価アルコール類、多価グリシジルエーテル類、多価アミン類、多価金属塩類である。これ

らの架橋剤の使用量は、その種類にもよるが一般に吸水性樹脂に対して0.005～5重量%が適当である。この量が0.005重量%未満の場合には表面処理効果があらわれず、また5重量%を超えて使用すると吸水倍率が低下することがある。

又これらの架橋剤を吸水性樹脂粉体と混合させる場合架橋剤を有機溶剤に混合した組成物を用いると該架橋剤を該樹脂粉体表面に均一に分布させるので好ましい。この際使用できる有機溶剤としては架橋剤を溶解し、吸水性樹脂の性能に影響をおよぼさないものであれば特に制限はないが、架橋剤として親水性または水溶性架橋剤を用いる場合は、親水性有機溶剤が好ましい。そのようなものとしては例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、i-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類を挙げることができる。

この様な手順で混合された後の吸水性樹脂粉体と架橋剤とは相対湿度20～100%の雰囲気下に40～250℃の温度で加熱する事により効率良く架橋反応する。相対湿度が20%未満の場合は該樹脂粉体表面のカルボキシ基及び／又はカルボキシレート基と架橋剤とが接触し難く架橋反応が充分進行しない。この相対湿度は高い程架橋剤が該樹脂粉体内部に浸透して該粉体内部の架橋反応が進行する為により得られる吸水率は吸水倍率が低下する傾向が認められる。従って、架橋剤の該粉体表面近傍への浸透を最適な状態に保ち、該粉体表面を必要にしてかつ充分な架橋状態とする為に、相対湿度30～80%とするのが好ましい。又、加熱の際の湿度が40%未満では架橋反応が充分に進行せず、未反応の架橋剤が残存する。逆に250℃を超えると吸水性樹脂が劣化する。吸水性樹脂を損傷することなく、しかも充分な架橋反応を達成する為に60～200℃で加熱が好ましい。

吸水性樹脂の粉体をこの様な条件下に処理する

これら有機溶剤を使用する場合、その使用量は溶剤の種類にもよるが、一般に吸水性樹脂に対して50重量%未満、好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは1～10重量%である。50重量%以上では、吸水性樹脂粉体との混合後有機溶剤が過剰に残存し、これを除去するプロセスが必要で工業的にも経済的にも有利ではない。

本発明にて吸水性樹脂粉体に架橋剤あるいは該架橋剤と有機溶剤との混合組成物を混合する方法としては該吸水性樹脂にこれら処理液を噴霧、或いは滴下・混合するのが一般的である。混合に使用する混合機としては、均一に混合するために混合力の大きいものが好ましいが、通常の混合機、捏和機を用いることができる。例えば、円筒型混合機、二重円筒型混合機、V型混合機、リボン型混合機、スクリー型混合機、流動化型混合機、回転円板型混合機、気流型混合機、双腕型捏和機、インターナルミキサー、マラー型捏和機、ローレルミキサー、スクリー型押出機等である。

ための装置としては、公知の乾燥機又は加熱炉に前記規定の雰囲気とするための水蒸気を含む気体供給装置を具備せしめたものが用いられ、例えば気体供給装置を具備する伝導伝熱型、輻射伝熱型、熱風伝熱型、誘電加熱型の乾燥機又は加熱炉が好適である。具体的には、水蒸気と空気及び／又は不活性気体との混合気体又は水蒸気の供給装置を具備するベルト式、調型攪拌式、回転型、円盤型、捏和型、流動層式、気流式、赤外線型、電子線型の乾燥機又は加熱炉が挙げられる。但し、簡便さから言えば熱風伝熱型の乾燥機又は加熱炉が好ましい。

〔発明の効果〕

本発明の方法によれば、吸水性樹脂の粉体と架橋剤とを混合する際に水を介在させないので、吸水性樹脂粉体の平均粒径が例えば250μm以下の細かい場合でも混合時に大きな凝集塊を発生させる事なく均一に混合できる。そして架橋反応する際には該吸水性樹脂粉体と架橋剤とが効率良くしかも充分に反応するので架橋剤が未反応で

残存する危険性が極めて少ない。更に使用する有機溶剤の量も少量ですみ、工業的、経済的に有利である。こうして吸水性樹脂の粉体の表面処理された後の吸水剤は、吸水倍率や吸水速度に優れており、且つ水性液体を含んだ基材と接触させた際の該基材からの吸引力も大きなものである。

従って、本発明の方法によって表面処理された後の吸水剤は、紙おむつ、生理綿等衛生材料用の吸水剤をはじめとして、建材の結露防止剤、農園芸用保水剤あるいは乾燥剤等の用途に好適に使用できる。

(実施例)

以下実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲が、これらの実施例にのみ限定されるものではない。

また吸水性樹脂の性能は以下に示す方法により測定した。

(1) 吸水倍率

吸水性樹脂0.2gを不織布製のティーバッグ式

測定することにより、ティッシュペーパーからの液の吸引力とした。また同時に加えた吸水性樹脂のママコの有無を観察した。

参考例1

アクリル酸ナトリウム1410g、アクリル酸361gおよびトリメチロールプロパントリアクリレート1.18gをイオン交換水3290gに溶解し、過硫酸アンモニウム6.76gおよび重硫酸水素ナトリウム0.25gを用いて窒素雰囲気中55~80℃で静置重合し、ゲル状含水重合体を得た。このゲル状含水重合体を180℃の熱風乾燥機で乾燥後、ハンマー型粉砕機で粉砕し、28メッシュ金網で篩分けして、28メッシュ通過物(粉体A)を得た。平均粒径は300μmであった。

参考例2

参考例1と同様に重合を行ない粉砕した後60メッシュ金網で篩分けして、60メッシュ通過物(粉体B)を得た。平均粒径は125μmであった。

袋(40mm×150mm)に均一に入れ、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液に浸漬して3分と30分後に、このティーバッグ式袋を引き上げ、一定時間水切りをした後、その重量を測定し、以下の式で吸水倍率を算出した。

$$\text{吸水倍率 (g/g)} = \frac{\text{吸液後の重量} - \text{ブランク}}{\text{吸水性樹脂の重量}}$$

(2) 吸水速度

人工尿(尿素1.9重量%、塩化ナトリウム0.8重量%、塩化カルシウム0.1重量%、硫酸マグネシウム0.1重量%含有)20ml中に吸水性樹脂1.0gを加え、吸水性樹脂がすべての人工尿を吸収して膨潤ゲルの流動性がなくなるまでの時間をもって吸水速度とした。

(3) 吸引力

ティッシュペーパー(55mm×75mm)の上に人工尿20mlを加えて人工尿を含んだ基材を作成し、その基材の上に、吸水性樹脂1.0gを置いた。10分後に膨潤ゲルを採取して、その重量を

参考例3

攪拌機、回流冷却器、温度計、窒素ガス導入管および滴下ロートを付した5Lの四つ口セパラブルフラスコにシクロヘキササン2.5Lをとり、分散剤としてソルビタンモノステアレート20gを加えて溶解させ、窒素ガスを吹きこんで溶存酸素を追いだした。別にフラスコ中にアクリル酸ナトリウム282g、アクリル酸72.1gおよびN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.04gをイオン交換水858gに溶解し、次いで過硫酸カリウム0.5gを加えて溶解させた後、窒素ガスを吹きこんで水溶液内に溶存する酸素を追いだした。

次いで、このフラスコ内の単量体水溶液を上記セパラブルフラスコに加えて、180rpmで攪拌することにより分散させた。その後、浴温を80℃に昇温して重合反応を開始させた後、2時間この温度に保持して重合を完了した。重合終了後共沸脱水により大部分の水を留去した後、シクロヘキササンをろ過して除き、得られた固形物を80℃で減圧乾燥して吸水性樹脂粉体(粉体C)を得

た。このものは全て100メッシュ金網を通過し、平均粒径は80μmであった。

参考例4

2-スルホエチルメタクリレートのナトリウム塩30.2g、アクリル酸ナトリウム4.2g、アクリル酸1.1gおよびN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.005gを脱イオン水65.9gに溶解した後、窒素ガスを吹きこんで溶存酸素を追い出した。この単量体水溶液を30℃に保ちながら、過硫酸カリウム0.05gおよび亜硫酸ナトリウム0.003gを加え、静置重合してゲル状の含水重合体を得た。この含水ゲル状重合体を180℃の熱風乾燥機で乾燥後、ハンマー型粉砕機で粉砕し、100メッシュ金網で篩分けして100メッシュを通過する大きさの重合体(粉体D)を得た。平均粒径は70μmであった。

実施例1

参考例1で得られた粉体A100部にエチレングリコールジグリシジルエーテル0.1部およびメ

過した。得られた混合物を相対湿度30%の雰囲気^機に調整した双腕型攪和機中攪拌下180℃の温度で1時間加熱処理し吸水剤(3)を得た。結果を表1に示した。

実施例4

参考例3で得られた粉体C100部にグリセロールポリグリシジルエーテル0.1部およびアセトン7部からなる混合組成物を混合した。混合した後の粉体Bを同様^機に100メッシュを通過させた所、全ての粉体Cが通過した。得られた混合物を相対湿度70%の雰囲気^機に調整した流動層乾燥機中90℃の温度で90分加熱処理し吸水剤(4)を得た。結果を表1に示した。

実施例5

参考例4で得られた粉体D100部にエチレングリコールジグリシジルエーテル0.3部およびイソプロピルアルコール9部からなる混合組成物を混合した。混合した後の粉体Dを100メッシュを通過させた所、全ての粉体Dが通過した。得られた混合物を相対湿度45%の雰囲気^機に調整した

タノール1部からなる混合組成物を混合した。混合した後の粉体Aは大きな塊が全く発生せず、該粉体Aを28メッシュを通過させた所、全ての粉体Aが通過した。得られた混合物を、相対湿度55%の雰囲気^機に調整した双腕型攪和機中攪拌下80℃の温度で1時間加熱処理し、吸水剤(1)を得た。結果を表1に示した。

実施例2

参考例1で得られた粉体A100部にエピクロロヒドリン0.5部を混合した。混合した後の粉体Aを同様^機に28メッシュを通過させた所、全ての粉体Aが通過した。得られた混合物を相対湿度65%の雰囲気^機に調整した流動層乾燥機中70℃の温度で2時間加熱処理し、吸水剤(2)を得た。結果を表1に示した。

実施例3

参考例2で得られた粉体B100部にジエチレングリコール0.4部およびエタノール2部からなる混合組成物を混合した。混合した後の粉体Bを60メッシュを通過させた所、全ての粉体Bが通

過した。得られた混合物を相対湿度60%の雰囲気^機に調整した流動層乾燥機中85℃の温度で15分加熱処理した後、更に相対湿度9%の雰囲気^機中180℃の温度で10分間加熱処理することにより吸水剤(6)を得た。結果を表1に示した。

実施例6

実施例5と同様にして、粉体Dと架橋剤を混合して得た混合物を相対湿度60%の雰囲気^機に調整した流動層乾燥機中85℃の温度で15分加熱処理した後、更に相対湿度9%の雰囲気^機中180℃の温度で10分間加熱処理することにより吸水剤(6)を得た。結果を表1に示した。

実施例7

実施例4において加熱処理する際の雰囲気^機を相対湿度90%とする以外は実施例4と同様の操作をくり返して吸水剤(7)を得た。結果を表1に示した。

比較例1~4

参考例1~4で得られた粉体A~Dをそれぞれ比較用吸水剤(1')~(4')として用い各性能をテストした。結果を表1に示した。

比較例 5

実施例 1 において、加熱処理する際の雰囲気を相対湿度 9% とする以外は実施例 1 と同様の操作をくり返して比較用吸水剤 (5') を得た。結果を表 1 に示した。

比較例 6

実施例 3 において混合組成物の組成をエチレングリコールジグリシジルエーテル 0.1 部、水 8 部およびメタノール 2 部とし、加熱処理する際の雰囲気を相対湿度 2% とする以外は実施例 3 と同様の操作をくり返して比較用吸水剤 (6') を得た。結果を表 1 に示した。尚、架橋剤を含む混合組成物と混合した後の粉体 A を 28 マッシュを通過させた所、通過しない塊が存在した。

表 1

| | 用られた 親水性樹脂 | 定量的 混合時の 塊生成量 | 吸水性樹脂の性能 | | | | |
|-------|---------------|---------------------|-----------|-------|-------------|------------|----------------------|
| | | | 吸水倍率(g/g) | | 吸水速度 (秒) | 吸引力 (g) | ママコの 生成の有無 (*) |
| | | | 3 分後 | 30 分後 | | | |
| 実施例 1 | 吸水剤 (1) | 0 | 4.7 | 5.8 | 3.0 | 17.3 | ◎ |
| 2 | " (2) | 0 | 4.9 | 5.9 | 3.7 | 17.8 | ◎ |
| 3 | " (3) | 0 | 4.6 | 5.6 | 2.2 | 17.6 | ◎ |
| 4 | " (4) | 0 | 4.8 | 5.7 | 2.0 | 17.5 | ◎ |
| 5 | " (5) | 0 | 4.2 | 5.0 | 1.7 | 16.6 | ◎ |
| 6 | " (6) | 0 | 4.1 | 5.1 | 1.9 | 16.7 | ◎ |
| 7 | " (8) | 0 | 3.7 | 4.8 | 2.1 | 16.0 | ◎ |
| 比較例 1 | 比較吸水剤 (1') | — | 3.2 | 5.4 | 7.0 | 10.3 | × |
| 2 | " (2') | — | 3.1 | 5.2 | 9.6 | 9.8 | × |
| 3 | " (3') | — | 3.4 | 5.5 | 8.3 | 10.2 | × |
| 4 | " (4') | — | 2.9 | 4.8 | 8.8 | 9.5 | × |
| 5 | " (5') | — | 3.7 | 5.3 | 5.2 | 13.1 | ○ |
| 6 | " (6') | 12.3 | 3.6 | 4.9 | 4.0 | 15.7 | ○ |

*) ◎……ママコを全く形成しない ○……ママコを殆ど形成しない
△……ややママコができる ×……ママコができる

表に示した結果より明らかな様に、吸水性樹脂の粉体を本発明の方法により表面処理して得られる吸水剤は吸水時にママコにならず、大きな吸水倍率、速い吸水速度を有しており、吸引力も従来のものに比べ非常に大きなものである。又、粉体と架橋剤との混合時に水を一切使わなないため、塊が全く生成することがない。更に、実施例に示した様に混合時に親水性有機溶剤を全く使用しないか、又は使用してもその使用量は少量ですみ、経済的、工業的に非常に有利なものであることがわかる。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

第1頁の続き

⑦発明者 下村 忠生 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内